

CONDENSED DISPERSION OF FLUORINATED POLYMER AND ITS MANUFACTURE**Publication number:** JP55120630 (JP Kokoku Publication No. Hei 2-34971)**Publication date:** 1980-09-17**Inventor:** YURUGEN KUURUSU; EEDOUARUTO UAISU**Applicant:** HOECHST AG**Classification:****- international:** C08F6/20; C08F6/00; (IPC1-7): C08J3/02; C08L27/12**- european:** B01D13/00D; B01D31/00; C08F6/20**Application number:** JP19800024193 19800229**Priority number(s):** DE19792908001 19790301**Also published as:**

EP0015481 (A)

US4369266 (A)

EP0015481 (B)

DE2908001 (B)

Report a data error he

Abstract not available for JP55120630

Abstract of corresponding document: **US4369266**

Aqueous colloidal dispersions of fluorinated polymers can be concentrated, after adding a stabilizing emulsifier, to high solids contents by ultrafiltration over customary semi-permeable membranes if pumps which keep the dispersion free from contact with components which cause frictional forces are used for conveying the dispersion. A considerable proportion of the stabilizing emulsifier added and high proportions of the fluorine-containing emulsifier originally contained in the fluorinated polymer dispersion from the emulsion polymerization can be removed via the aqueous permeate. The fluorine-containing emulsifier can be recovered by a downstream basic anion exchanger and the stabilizing emulsifier contained in the filtrate flowing out of the anion exchanger can be concentrated in this filtrate by reverse osmosis and optionally recycled into the ultrafiltration process. Fluorinated polymer dispersions which, in addition to having a high solids content, are distinguished by particularly low contents of fluorine-containing emulsifier and of stabilizing emulsifier can be obtained. The process can be applied to all known aqueous, colloidal dispersions of fluorinated homopolymers and copolymers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 特許公報(B2)

平2-34971

⑬ Int. Cl.³
 C 08 J 3/02
 // C 08 L 27:12

識別記号 庁内整理番号
 CEW C 8115-4F

⑭ 公告 平成2年(1990)8月7日

発明の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 弗素化重合体の濃縮分散物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭55-24193

⑰ 公 開 昭55-120630

⑱ 出 願 昭55(1980)2月29日

⑲ 昭55(1980)9月17日

優先権主張 ⑳ 1979年3月1日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P2908001.1

㉓ 発 明 者 ユルゲン・クルース ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン/ザルツアツハ・ウルク
 ハウゼン16アー

㉔ 発 明 者 エードウアルト・ウアイス ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン/ザルツアツハ・ベルゲ
 ルストラーセ18

㉕ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン(番地無
 ゲゼルシャフト し)

㉖ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

審 査 官 内 田 淳 子

㉗ 参 考 文 献 特公 昭52-21532(JP, B2)

1

2

㉘ 特許請求の範囲

1 弗素化重合体分散物を0.5~12重量% (該分散物の重合体固形分重量を基準として) の安定化乳化剤の添加後に限外濾過半透膜を通して循環させ、その際循環状態の分散物の運搬を、弗素化重合体分散物が摩擦力を惹き起こす部分と接触しない状態に保持されるポンプによつて2~7 m/秒の運搬速度にて行いそしてその際に弗素化重合体濃縮分散物と、弗素含有乳化剤の一部および安定化乳化剤の一部を含有する水性透過液とに分離し、得られる弗素化重合体濃縮分散物を循環系から取り出し、更に水性透過液を含有する水性透過液を別に循環系から搬出することを特徴とする、弗素含有乳化剤を含有する濃縮されたコロイド状弗素化重合体分散物を安定化剤の添加下に製造する方法。

2 弗素化重合体濃縮分散物および水性透過液を連続的に除去しそして濃縮すべき弗素化重合体分散物を、除かれる濃縮物と透過液との容量合計に相当する量で連続的に後から添加する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 循環系での濃縮を最初に、所望の濃縮度まで

またはその近辺まで実施し、次いで水を連続的にまたは回分的に添加し、その際該水に場合によっては安定化乳化剤が透過液を経て除かれる量には等しい量で添加されており、そして水の添加の終了後に濃縮を所望の濃縮度まで再び完結する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 限外濾過膜から出る、弗素含有乳化剤および安定化乳化剤を含有する水性透過液を塩基性アニオン交換器を通して案内し、そこで弗素含有乳化剤を捕らえて上記交換器を離れる水性透過液から分離しそして塩基性アニオン交換器を次いで溶離処理することによつて弗素含有乳化剤を回収する特許請求の範囲第1~3項の何れか一つに記載の方法。

5 塩基性アニオン交換器から流出する安定化乳化剤含有水性濾液を逆浸透装置に案内し、該装置に於いて分子量>100の保持能力を有する半透膜に循環させそして10~80バールの圧力のもとで濃縮しそして次いで逆浸透装置から得られる濃縮物の場合によつては限外濾過プロセスに戻す特許請求の範囲第4項記載の方法。

6 得られる安定化乳化剤濃縮物および逆浸透水

3

性透過液を連続的に除きそして塩基性アニオン交換器から流出する濃縮すべき濾液を、上記濃縮物と透過液との合計に相当する量で後添加する特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 塩基性アニオン交換器から流出する水性濾液を、弗素含有乳化剤を完全に分離する為におよび安定化乳化剤を濃縮する為に逆浸透装置および塩基性アニオン交換器に循環させる特許請求の範囲第4～6項の何れか一つに記載の方法。

8 安定化乳化剤としてカチオン系または非イオン系界面活性剤を使用する特許請求の範囲第4～7項の何れか一つに記載の方法。

9 弗素含有乳化剤としてペルフルオロオクタン酸のアルカリ金属および／またはアンモニウム塩を、場合によっては第二義的量の他の弗素含有乳化剤との混合状態で含有しているコロイド状の弗素化重合体分散物を濃縮する特許請求の範囲第1～8項の何れか一つに記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は弗素含有乳化剤を含有するコロイド状の弗素化重合体分散物を安定化乳化剤の添加下に濃縮しそしてその際場合によつては弗素含有乳化剤および安定化乳化剤を別々に回収し得る方法に関する。

弗素化重合体のコロイド状分散物は、相応する弗素化モノマー（あるいは弗素化共重合体分散物の場合には共重合性モノマー）を弗素含有乳化剤の存在下に乳化重合することによつて、例えば米国特許第2559752号に記載の如く製造される。このまたはこれに類似した乳化重合方法の場合、普通は5～40重量%、最高45重量%までの重合体固形分含有量を達成し得る。しかしながら殆んど工業的な用途目的にとつて、例えば塗布剤および被覆物を形成する為には、より高い固形分含有量の弗素化重合体分散物を使用することが望まれておりまたは更には必要とされている。かかる理由で既に弗素化重合体分散物の為に沢山の濃縮方法が開発されているが、しかしながら凝固の原因に成る分散物の剪断敏感性が特別な問題を成している。例えば米国特許第3316201号明細書に従つて空気の侵入の排除下に穏かな蒸発によつて濃縮物が得られるが、この濃縮物は後から添加される安定化乳化剤と共に重合反応で生ずるあらゆる随伴物質をも含有しているという欠点を有している。

4

かかる分散物を工業的に使用することで明らかに成る熱安定性、フィルム形成性、毒性および蒸発の間の凝固物形成性に関する欠点を、いわゆる沈殿法または層分離法によつて回避することが既に以前から試みられている。かかる方法の場合、加熱下での非イオン系安定化剤、例えばフェノール類またはアルカノール類とエチレンオキシドとの縮合生成物（米国特許第3037953号明細書）および塩基性電解質の添加によつて、濃縮された相の分離が実現される。次いでこの相から上澄み液を分離できる。この方法の欠点は、加熱の際に生ずる高い凝固傾向、分離された後に引続き沈殿現象が生じる濃縮物の傾向並びに濃縮された分散物中に塩基性電解質が残留することである。これらの欠点を、エトキシ化されたアルキルフェノール類の選択された群の安定化剤の一部を最初に添加し、室温より僅かに上に穏かに熱することによつて層分離を行ないそして安定化剤の他の部分を層分離に続いて濃縮物に添加することによつて除去することが試みられている。しかしながら米国特許第3301807号明細書に記載されたこの手段は安定化剤の含有量および濃縮された分散物の粘度を望ましくない程に高めてしまう。

弗素化重合体分散物の濃縮を、水結合性物質によつて、例えば固体イオン交換樹脂（ドイツ特許第1081221号明細書）によつてまたはグリセリン、ポリグリコール類または、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとアルコール類、脂肪酸類、アミン類およびこれらの類似物との反応生成物の如き脱水性化合物（ドイツ特許出願公告第1694616号明細書）によつて、水を奪うことによつて実現させる試みも既に行なわれている。この方法の場合、該水結合性物質を分散物の後使用の前に該分散物から除くことが望まれまたは更に必要とされていることに困難がある。

更に、電気的デカンテーション法によつて僅かな随伴物質含有量の濃縮されたポリテトラフルオルエチレン水性分散物を得る試みも既に試みられている（英国特許第642025号明細書）。しかしながらこの方法の場合、電極にそれぞれ凝固物または付着物が形成され電流妨害がもたらされそしてこの方法は極めて低い空間-時間収率しか挙げないという欠点がある。

要するに、弗素含有乳化剤を含有する濃縮され

たコロイド状の弗素化重合体分散物を前述の欠点を回避しながら簡単で且つ経済的方法で製造することを許容し、その際特に高い空間一時間収率を目ざしそして濃縮された分散物中の望ましくない随伴物質の含有を回避するかまたは減少させる方法が依然として要求されている。この要求を満たすことが本発明の1つの課題であり、他の課題は水性相の濃縮の際に生ずる弗素含有乳化物含有物を、高価な該含有物の損失を避けるかまたは少なく守る為に、出来るだけ充分に回収することにある。更に、本発明の別の課題は、濃縮の為に必要とされる安定化乳化剤の損失を避けるかまたは少なくすることにある。

これらの課題は本発明に従い、弗素化重合体分散物を0.5~12重量%（該分散物の重合体固形分重量を基準として）の安定化乳化剤の添加後に限外濾過半透膜を通して循環させ、その際循環状態の分散物の運搬を、弗素化重合体分散物が摩擦力を惹き起こす部分と接触しない状態に保持されるポンプによつて2~7m/秒の運搬速度にて行いそしてその際に弗素化重合体濃縮分散物と、弗素含有乳化剤の一部および安定化乳化剤の一部を含有する水性透過液とに分離し、得られる弗素化重合体縮合分散物を循環系から取り出し、更に水性透過液を別に循環系から搬出しそして場合によつては上記透過液をその中に含まれる弗素含有乳化剤成分および安定化乳化剤成分の為の回収操作に案内することを特徴とする、弗素含有乳化剤を含有する濃縮されたコロイド状弗素化重合体分散物を安定化剤の添加下に製造する方法によつて解決される。

天然の巨大分子物質、例えば蛋白質および炭水化物、および多数の合成高分子重合体、例えばポリビニルクロライドまたはビニルクロライドの共重合体、の分散物およびラテックスを限外濾過法によつて濃縮し得ることは、例えばドイツ特許出願公開第2440643号および同第2420922号明細書に記載されている如く確に公知である。しかしながら弗素化重合体分散物はこの関係に於て全く言及されていない。その理由は、弗素化重合体分散物、特にポリテトラフルオールエチレン分散物、が比較的に僅かな剪断力を使用しても既に凝固する傾向があることそしてかかる凝固がいずれの場合にも、要するに限外濾過によつて濃縮する場合に

も、非常に高価な材料の損失を生ぜしめるので、望ましくないことにある。コロイド状の弗素化重合体分散物を限外濾過に必要とされる流速にてポンプによつて運搬しそして必要とされる長い時間空間に亘つて、凝固物を比較的に多量に形成することなしに循環し得ることは予期できなかった。しかしながらこれは驚ろくべきことに、相対して機械的に運動しそしてその際に摩擦力を生ずるポンプの一部と該分散物が接触しないかまたは実質的に接触しないよう配慮されている特別なポンプを使用しない場合に成功する。摩擦力を生ずるこの種の部分は、先ず第一に軸パッキン押えの所の慣習的密封要素である。分散物は、かかる密封要素の狭い隙間に侵入する際に、そこで著しい凝固が始まりそして液体の内部に拡がるほどに高い剪断力に曝されることは明らかであり、一方驚ろくべきことにポンプの運搬機関自体はかかる影響を示さない。

本発明に従つて弗素化重合体分散物を、摩擦を生ずるこの種の面あるいは部分と接触しない状態に保ち得るポンプには例えばいわゆる蠕動ポンプ〔G.ロイシュナ (Leuschner) の“スモールーポンプーハンドブック (Kleines Pumpen-Handbuch)” 西独のワインハイム (Weinheim) のヘルラーグ・シエミエ (Verlag Chemie) GmbH、(1967)、第248~250頁の記載、参照〕がある。しかしながらこのものは、第1図（横断面図）に例として示した如きいわゆる流体力学的軸密封手段を備えた渦巻ポンプであるのが有利である。こゝで“流体力学的軸密封”という言葉は、渦巻ポンプ中に通常の運搬用羽根車1の他にリリーフ羽根車2が配設されており、該リリーフ羽根車はポンプの稼動中にリング・バルブ4が開いた時に軸パッキン押えの域に減圧状態を生ぜしめ、それによつて液体運搬物質が該軸パッキン押え中に侵入したりまたは更にそこから外側に行くのを回避し、一方ポンプが停止している時には渦巻力調節器5を介して制御されるリング・バルブによつて密封が行なわれることを意味する。連続的にまたは間歇的に稼動する水逆流手段を追加的に持った、流体力学的軸密封手段を有するかゝる渦巻ポンプが特に有利である。即ち、軸パッキン押え中への液体運搬物の侵入に対する追加的安全化の為に、該水逆流手段によつて水が

7

穿孔3を通じてポンプの内部に圧入される。

限外濾過の循環系での運搬の為に、かかるポンプによつて2~7 m/秒、殊に4~6 m/秒の必要とされる運搬速度が得られる。この運搬速度によつて、弗素化重合体分散物は分離および濃縮を実現する半透膜あるいは半透膜系を通して運搬される。

限外濾過の為に非対称的に構成された膜の選択はその原料組成に関して制限がない。市販のあらゆる膜を、充分な温度—およびpH—安定性および $\geq 0.005 \mu m$ 、殊に $\geq 0.01 \mu m$ の粒径を有する粒子に対する保持力（分離限界）を有している限り、使用することができる。実地に於ては、分離活動層中の平均孔直径が分散物中に生ずる最小粒径の0.1倍、殊に0.5倍である膜を上記膜中から選択する。かかる膜には、例えばセルロースアセテート、ポリアミド、ポリスルホン、ポリアクリルニトリルよりも成るもの並びに弗素化重合体、例えばポリテトラフルオールエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ポリトリフルオールクロルエチレンより成るものあるいは、テトラフルオールエチレン/ヘキサフルオールプロピレン/ビニリデンフルオライド、テトラフルオールエチレン/エチレン、テトラフルオールエチレン/ペルフルオール（アルキルビニル）—エーテル/場合によつてはヘキサフルオールプロピレン、更にクロロトリフルオールエチレン/エチレン、テトラフルオールエチレン/ビニルアセテートまたはテトラフルオールエチレン/ペルフルオールビニルスルホン酸あるいはペルフルオールアクリル酸より成る弗素含有共重合体より成るものがある。

かかる膜は限外濾過法の場合膜の束（基本単位）の状態で使用する。本発明に於ては、平面膜および殊に管状膜（あるいはホース状膜）を使用することができる。これらは、数個または多数個の基本単位が一緒に成り比較的大きな単位に成つていてもよい。それらの基本単位は、循環系内部で平行または連続的に連結されている。

前述のポンプによつて膜あるいは膜の束の入口の所に発生する圧力構成は運搬能率および管断面積次第で約1.0~9.0バールの間であり、膜入口と膜出口との間の圧力落差は約0.5~2.5バールである。本発明の方法による限外濾過循環系の稼働温度は相当に広い範囲内、即ち5~90°C、に於て選

8

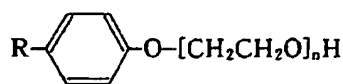
択できるが、殊に僅に高い温度、即ち20~85°Cおよび特に40~80°Cのもとで実施するのが有利であり、それによつてプロセス速度を速めることができる。

プロセスの間の弗素化重合体分散物自体の安定化および、弗素含有乳化剤の一部分または場合によつては実質的にその全部が除かれている、後で得られる濃縮分散物の安定化の為に、安定化乳化剤またはその混合物を加える必要がある。この添加は限外濾過の循環系に濃縮すべき分散物を導入する前に行なうのが有利であり、しかも全体量を添加するかあるいは一部を添加しそしてその残りを回分的に加えるのが特に有利である。

安定化乳化剤（分散物安定剤）による弗素化重合体分散物の安定化は公知である。本発明の方法の範囲に於てかかる目的の為に、非イオン系界面活性化合物も並びにアニオン系—またはカチオン系界面活性化合物も使用することができ、その際経済的理由から一般には弗素不含の化合物が好ましい。

この目的に適する非イオン系安定化乳化剤は例えば米国特許第3925292号明細書に詳細に記載されている。そこに記載されたものの例としては以下のものがある：

一般式



〔式中、nは4~20で、Rは4~20個のC—原子を有するアルキル基である。〕

で表わされるアルキルフェノール—オキシエチレート（但し、エチレンオキシド単位の一部はプロピレンオキシド単位に代えられていてもよい）；

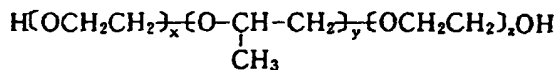
一般式



〔式中、nは4~20で、Rは4~20個のC—原子を有するアルキル基である。〕

で表わされる脂肪族アルコール—オキシエチレート（但し、エチレンオキシド単位の一部はプロピレンオキシド単位に代えられていてもよい。）；並びに

一般式



〔式中、 x は2~20、 y は10~50そして z は2~20である。〕

で表わされるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体。

同様に、アミン類、特に脂肪族アミンの非イオン系縮合生成物または、エチレンオキサイドまたはエチレンーおよびプロピレンーオキサイドの混合物と脂肪酸エステルとより成る非イオン系縮合生成物も使用することができる。本発明の方法の範囲に於て安定化乳化剤として使用され得るアニオン界面活性剤としては、アルキルスルホナートおよびアルキルスルフェート、アルキルアリールスルホナートおよびアルキルアリールスルフェート、高級脂肪酸の塩、リン酸アルキルエステルまたは一アルキルアリールエステル、オキシアルキル化されたスルホン酸またはその塩並びにスルホコハク酸エステルまたはその塩が挙げられる。カチオン活性の安定化乳化剤として適している界面活性剤は長鎖の第2ーおよび第3ー脂肪族アミン類のアンモニウム塩が特に好ましい。特に非イオン系安定化乳化剤が有利である。上に挙げた種類の安定化乳化剤の混合物も使用できる。

これらの安定化乳化剤は濃縮すべき弗素化重合体分散物に、該分散物中弗素化重合体の固形分重量に対して0.5~12重量%、殊に2~8重量%、特に2~5重量%の濃度で添加する。特に連続的に実施する場合に、かゝる安定化乳化剤を続いて後から添加することを考慮する場合には、循環系に於けるかゝる剤の濃度が実質的に維持される様に注意しなければならない。

本発明の方法をフロー・シート(第2図)によつて説明する。5~40重量%、殊に10~30重量%の重合体固形分含有量を有する弗素化重合体水性原料分散物を、入口バルブ6を経て、浸漬式冷却器7によつて温度制御されている貯蔵容器8中に装入する。導管9を通して水溶液状態の安定化40 乳化剤を添加する。上記貯蔵容器から、この様にして後安定化された弗素化重合体分散物を、バルブ10および導管11を通し、流体力学的軸密封手段を有し且つ貯蔵容器12からの水流によつて

調整されている循環ポンプ13ー第1図参照によつて管状半透膜単位を通して運搬しそして導管15を通して貯蔵容器8中に循環的に戻し、その際弗素含有乳化剤および安定化乳化剤を含有する水性透過液は管状膜単位、即ち循環系から、導管16を通つて離れる。濃縮すべき弗素化重合体分散物のかゝる循環運搬は、35~75重量%、殊に40~65重量%の所望の重合体固形分含有量が達成されるまでの間、継続し、その際膜材料の種類、弗素化重合体分散物およびその中に含まれる弗素含有乳化剤並びに使用した安定化乳化剤の種類次第でおよびプロセス条件(圧力、温度、運搬速度)次第で透過液の量は20~600ℓ/㎡(膜面積)に達する。次で濃縮された弗素化重合体分散物を流出用コック17を介して循環系から除く。全循環プロセスの間に膜単位から離れる透過液は系の外で集めそしてそれぞれ適当な分離ーおよび回収操作段階に送つてもよい。

有利な実施形態に於てはこの方法を連続的プロセスとして設計してもよい。この為には、この方法を先ず第一に、所望の濃縮度が達成されるまで、前述の如く実施する。この時点から、除かれる濃縮物と透過液との容量合計に相応する容量の薄い原料分散物を供給することが必要に成る。

本方法の他の特に有利な実施形態に於ては、循環系での限外透過による濃縮を最初に所望の濃縮度までまたはその近辺まで実施し、次いで水を連続的にまたは時間的間隔をおき回分的に後供給し、その際該水に別の安定化乳化剤が添加されているのが有利であり、しかも透過液と共に除かれる割合にほゞ等しい量で添加されているのが特に有利である。この様にして、特に高割合の弗素含有乳化剤を濃縮すべき弗素化重合体分散物から分離しそして回収操作段階に送ることが可能である。

原料分散物およびそれに含まれる弗素含有乳化剤の出発濃度次第で、本発明の方法によつて特に連続的に実施する場合には弗素含有乳化剤の出発量の約20~75重量%が、水を後から供給する上記変法の場合には80重量%以上が分離されそして回収操作段階に送られる。

本発明の方法によれば、原則として、弗素含有のあらゆる種類の単一および共重合体分散物または単一重合体と共重合体との混合分散物の分離を実施することができる。このような関係に於ては、特に、溶融加工性テトラフルオルエチレン-共重合体のコロイド状分散物、特にテトラフルオルエチレン/ヘキサフルオルプロピレン、テトラフルオルエチレン/1~5のC-原子数のペルフルオル-アルキル残基を有するペルフルオル(アルキルビニル)-エーテル、特にペルフルオル(n-プロピル-ビニル)-エーテル、テトラフルオルエチレン/エチレン、テトラフルオルエチレン/トリフルオルクロルエチレン、トリフルオルクロルエチレン/エチレン、テトラフルオルエチレン/ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオルプロピレン/ビニリデンフルオリドより成るものと並びにテトラフルオルエチレン/ペルフルオル(アルキルビニル)-エーテル/ヘキサフルオルプロピレン、テトラフルオルエチレン/エチレン/ヘキサフルオルプロピレン、テトラフルオルエチレン/ビニリデンフルオリド/ヘキサフルオルプロピレンより成る三元共重合体のものまたはテトラフルオルエチレン/ビニリデンフルオリド/ヘキサフルオルプロピレン/ペルフルオル(アルキルビニル)-エーテルの四元共重合体より成るものが挙げられる。しかしながら同様に、ポリビニルフルオリド、ポリビニリデンフルオリド、ポリトリフルオルクロルエチレン、ポリ(フルオルアクリレート)またはポリ(フルオルメタアクリレート)の分散物またはかかるフルオルアクリレートおよびメタアクリレートと他のモノマーとの共重合体の分散物も濃縮することができる。殊に、本発明の方法はポリテトラフルオルエチレン-即ち、非溶融加工性単一重合体-であつて場合によつては僅かな割合(0.1~3モル%)で変性用共重合性モノマー、例えばヘキサフルオルプロピレンまたはペルフルオル(アルキルビニル)-エーテルまたはクロルトリフルオルエチレンを含有していてもよい該重合体の公知の分散物の為にも、更にテトラフルオルエチレン/ペルフルオル(アルキル-ビニル)-エーテル、テトラフルオルエチレン/ペルフルオル(アルキルビニル)-エーテル/ヘキサフルオルプロピレン、テトラフルオルエチレン/ビニリデンフルオリド

ド/ヘキサフルオルプロピレンおよびテトラフルオルエチレン/エチレン/ヘキサフルオルプロピレンの上記共重合体分散物の為に使用するのが有利である。最後に、例えばドイツ特許第2235885号明細書の方法に従つて、連鎖移動剤の存在下にテトラフルオルエチレンをテロマー化することによつて水性乳化物の状態で製造できる、いわゆる弗素化テロマー・ワックスのコロイド状分散物も本発明の方法に使用できる。

弗素化重合体分散物は、出発分散物として使用する時には、5~40重量%、殊に10~30重量%の固形分含有量並びに0.005~3 μ m、殊に0.01~1 μ mの粒度(粒子直径)範囲を有している。

乳化重合の残留物として弗素化重合体中に存在しそして本発明の方法にて一部分またはほぼ全部分離されそして回収され得る弗素含有乳化剤は、弗素化または過弗素化されたカルボン酸、スルホン酸またはリン酸の塩、例えば米国特許第2559752号明細書に記載されているもの、が適している。殊に式 $XCF_2(CF_2)_nCOOM$ (式中、XはHまたはCl、nは3~10、Mは金属または NH_4^+ である。)で表わされる弗素化されたアルカン酸の塩、式 $XCF_2(CF_2)_nSO_3M$ (式中、XはHまたは殊にF、nは3~10、Mは金属または NH_4^+ である。)で表わされる弗素化または過弗素化されたアルカン-スルホン酸の塩並びにペルフルオル-[(β -プロポキシ)-プロピオン酸]の塩、特に式 $CF_3(CH_2)_nCOOM$ (式中、nは3~10、Mは金属、 NH_4^+ または NR_4^+ (Rは短鎖のアルキル基である)を意味する。)で表わされる過弗素化アルカン酸の塩が適している。これら塩の内では、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩の順に有利である。特に有利な弗素含有乳化剤はペルフルオル-オクタン酸のアルカリ-およびアンモニウム塩である。かかる弗素含有乳化剤の混合物、特に主要成分としてペルフルオル-オクタン酸塩を含有する混合物、も存在していてもよくそして回収段階に送ることができる。

出発分散物に比較して少なくとも5重量%、殊に15重量%以上固形分含有量が増加している本発明の方法で得られる弗素化重合体濃縮分散物は直接的に使用し得る。循環系から除かれる透過液は、出発分散物中に存在する弗素含有乳化剤および水溶液状態の安定化乳化剤を一部分、場合によ

13

つては高割合で含有している。この透過液はこれら剤の任意の分離—および回収処置に送つてもよい。

本発明の方法の有利な実施形態によれば、限外濾過膜から出る、弗素含有乳化剤および安定化乳化剤を含有する水性透過液を、塩基性アニオン系交換器に案内し、そこで弗素含有乳化剤を捕えそして流出する水性濾液から分離し、その際塩基性アニオン系交換体を後で抽出処理することによつて弗素含有乳化剤を回収する。

本発明の方法の他の有利な実施形態によれば、塩基性アニオン系イオン交換体から流出する、安定化乳化剤含有の水性濾液を逆浸透装置に供給し、この装置中に於て >100 の分子量を保持する能力を有する半透膜に循環的に案内しそして $10\sim 80$ バールの範囲内の圧力のもとで濃縮する。こうして逆浸透装置で得られる濃縮物は、場合によっては限外濾過のプロセスに戻すこともできる。

弗素含有乳化剤および安定化剤の、特別な回収方法を第3図のフロー・シートで実例説明する。勿論、本発明の範囲の他の変法も可能である。限外濾過プロセスから生ずる水性透過液（第3図のAの部分）を最初に導管16を通して中間容器18（第3図のBの部分）に供給しそして次にそこから塩基性アニオン系交換器19に通して案内し、該イオン交換器の所で弗素含有乳化剤を公知の方法に従つて吸収しそしてその後に溶離によつて分離しそして戻すことができる。この目的の為に、弱塩基性のアニオン交換体を（ドイツ特許出願公告第2044986号明細書に開示されている様に）使用し、該イオン交換体から弗素含有乳化剤を希釈したアンモニア溶液によつてまたは濃い鉍酸と有機溶剤との混合物（ドイツ特許出願第29039814に提案されている如く）によつて溶離することができる。

アニオン交換器19を離れる水性濾液は、弗素含有乳化剤を前記の様に分離した後に、水性透過液を介し限外濾過系を離れる安定化乳化剤を実質的にそのもの本来の割合でなお含有している。この水性濾液を、本発明の別の有利な実施形態に於て、濃縮およびプロセスへの返還の目的で逆浸透法に案内する。この逆浸透処理の為に、導管20を介してアニオン交換器を離れる水性濾液を最初に（第3図のCの部分参照）貯蔵容器21に送

14

る。この容器には浸漬式冷却器22が配備されている。この貯蔵容器から、一般に安定化乳化剤を $0.5\sim 20\text{ g/l}$ 、殊に $1\sim 10\text{ g/l}$ の濃度で含有している濾液は、バルブ23が開いた時に、逆浸透循環系に到りそしてポンプ24によつて逆浸透装置の管状膜—単位25（または複数の該単位）および導管26を通つて貯蔵容器21に運搬される。この逆浸透装置は自体公知の様に運転することができる。ポンプによつて生ずる膜の前の圧力は $10\sim 80$ バール、殊に $10\sim 70$ バールの範囲内である。 $10\sim 80^\circ\text{C}$ 、殊に $20\sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲および $2\sim 8$ のpH—範囲で、逆浸透は行なうことができる。逆浸透法によつて安定化乳化剤を濃縮する為には、原則として、分子量 >100 の溶解物質に対して保持能力を有する非対称のあらゆる膜が適している。即ち、使用した安定化乳化剤の分子量より下方に分離限界を有する膜が適している。限外濾過の際にも使用し得る種類の膜、特にセルロースアセテート、ポリアミドおよびポリスルホンより成る膜が、その材料組成に関して適している。これらの膜は逆浸透の場合にも単位物（基本単位）に通例の様に集合されており、その際平面膜、場合によつては中空繊維膜もまた殊に管状膜（ホース状膜）が使用される。しかしながらこれらの膜は、限外濾過プロセスの場合よりも耐圧状態に設計されそして装置中に取り付けられる必要がある。塩基性アニオン交換器中での安定化乳化剤の分離および続いての前述の如き濃縮を実施する場合、弗素化重合体分散物に安定化剤を添加する時にカチオン活性のまたは殊に非イオン活性の前記群の安定化乳化剤を使用してもよい。

逆浸透膜を離れる水性の逆浸透—透過液は一般に、（第3図のCの部分）導管27を通して危険なしに排水中に案内できる程に非常に精製されている。循環的に運搬される安定化乳化剤濃縮物は $50\sim 150\text{ g/l}$ 、殊に $60\sim 100\text{ g/l}$ の安定化乳化剤濃度に達した後に導管28および出口—バルブ29を通して中間容器から除かれ、次いで任意の後利用に送ることができる。しかしながらこのものは、ポンプ30によつて、限外濾過による濃縮プロセスに戻しそしてそこで出発分散物の安定化の為に新たに役立て得るのが有利である。

安定化乳化剤含有の水性濾液の濃縮は、最初に所望の濃縮度まで逆浸透を行なう様にして連続的

15

にも実施できる。次でその水性汚液を、連続的に除かれる安定化乳化剤濃度と逆浸透-透過液との合計容量に相応する容量で後添加する。これによつて安定化乳化剤は一定の濃縮度に維持される。このことは出発分散物中に戻す場合に特に有利である。

本発明の方法の別の有利な実施形態によれば、塩基性アニオン交換器から流出する水性汚液は逆浸透装置および塩基性アニオン交換器を通して循環される（第4図のB+Cの部分参照）。この処置（即ち、プロセス区分BおよびCの組合せ）によつて、塩基性アニオン交換を最初に通した時には認められない非常に僅かな量の弗素含有乳化剤も回収することが可能である。この場合、浸漬式冷却器を備えた中間容器31の後に2つの塩基性アニオン系交換器33および34が並列に連結されるのが有利であり、その結果アニオン交換器は充填工程および溶離工程および場合によつてはアニオン交換器の精製工程を循環的に行なうことができる。逆浸透での安定化乳化剤の濃縮24、25、26が終了した後に、この場合にも、得られる濃縮物を出口バルブ29および導管28を通して除きそしてポンプ30にて限外濾過のプロセスに循環するのが有利であり、そのプロセスで安定化の為に再び使用できる。

この様に詳細に述べた本発明に従う方法は、特にプロセス段階を組合せることによつても（限外濾過-塩基性アニオン交換器での分離-逆浸透）、沢山の長所をもたらす：

- 1 比較的かなり僅かな場所-および投資要求にて高い空時収率で弗素化重合体分散物の濃縮を可能とした。
- 2 蒸発用エネルギーを使用しないので、エネルギーの著しい節約が伴なわれる。
- 3 従来、弗素化重合体分散物の後使用の際に消失していた価値ある弗素含有乳化剤を限外濾過プロセスの重合体不含透過液から回収することを可能とした。本方法の変法によつて、濃縮分散物を、更に弗素含有乳化剤の残留量が僅になるまで分離することができる。
- 4 濃縮後に水性相中に残留する安定化乳化剤量を適当な手段でプロセスに循環でき、それによつて価値ある物質を得るだけでなく、廃水の汚染も避けられる。

16

5 安定化乳化剤を選択する際に、公知の沈殿法および層分離法と反対に、溶解挙動および混濁点に関して制限がない。

6 限外濾過による濃縮法は室温で行なうことができる。それ故に、この方法では比較的大きな一次粒子（1 μ mまでおよびそれ以上）および、それ故に、厚いフィルム厚さを得る為に必要とされる如き、低い安定性を有したコロイド状分散物も得られる。かかる分散物で被覆する際に生ずる焼結損失が、公知の方法で濃縮された分散物に観察されるよりも明らかに僅かである。

7 本発明に従う濃縮法によつて、必要とされる安定化乳化剤の量を著しく減少させることが可能である。これによつて、該分散物から製造される焼結処理した生成物の変色が避けられそして例えばこの種の濃縮された分散物で製造された含浸ガラス繊維織物およびポリテトラフルオルエチレン-フィルムを続いて焼結処理することによつて該分散物から製造される積層物の場合に接着改善が達成される。しかしながら同様に、安定化乳化剤を多量に有する弗素化重合体濃縮分散物を得ることも、もしそうすることが直面する用途にとつて有利である場合には、勿論可能である。この種の分散物は、例えば被覆の場合に改善されたフィルム形成性なる長所を有している。

8 更に、本発明に従つて実施される方法の場合驚ろくべきことに長い時間空間に亘つても、弗素化重合体分散物に実質的に全く凝固物の形成が生じない。これによつて、高価な価値ある材料の損失が避けられるだけでなく、プロセスに著しい妨害も発生しない。

上記濃縮方法によつて、高い固形分含有量と同時に極めて低い弗素含有乳化剤含有量および非常に低い安定剤乳化剤含有量の弗素化重合体分散物が得られる。このコロイド状弗素化重合体水性分散物は本発明の別の対象である。このものは、水性分散物の全重量に関し、35~75重量%、殊に40~65重量%の高い重合体固形分含有量を有しそして固形分に関して0~1重量%の弗素含有乳化剤含有量および0.5~4重量%の安定化乳化剤含有量を有している。この場合、0重量%の含有量とは、弗素含有乳化剤が実質的にもはや存在しておらず、分析的に認めることができないことと理解

すべきである。特に、上記固形分含有量を有する、非溶融加工性ポリテトラフルオルエチレンのコロイド状水性分散物は、場合によつては3重量%までの変性用共重合性モノマーを含有していてもよくそして、それぞれ固形分含有量に関して、0~0.19重量%、殊に0~0.1重量%の弗素含有乳化剤含有量並びに0.5~3重量%、殊に1~3重量%の安定化乳化剤含有量によつて特徴付けられる。更に、上記固形分含有量を有する、溶融加工性テトラフルオルエチレン共重合体の特別なコロイド状水性分散物は、それぞれ固形分含有量に関して、0~0.19重量%、殊に0~0.1重量%の弗素含有乳化剤含有量および0.5~5重量%、殊に1~3重量%の安定化乳化剤含有量を有することによつて特徴付けられる。溶融加工性テトラフルオルエチレン共重合体とは特に、前述のモノマーを有するものと理解すべきである。弗素含有乳化剤は、ペルフルオルオクタン酸のアルカリ、アルカリ土類およびアンモニウム塩または3~10個のC-原子を有するペルフルオル化アルカン酸の混合物―但し、ペルフルオルオクタン酸が主要成分(>50重量%)である―の上記塩である。安定化乳化剤としては非イオン系タイプのものが有利である。

弗素含有乳化剤並びに安定化乳化剤を低含有量で有する本発明の弗素化重合体分散物は、被覆物および含浸剤を製造するのに使用する時に金属製部材の腐蝕を減少させること、毒性が低いことそして高い熱安定性であることで優れており、また複合体を製造する際の改善された接着性に於て優れている。

本発明を以下の実施例によつて更に詳細に説明する。

実施例

(1) 限外濾過の為の操作指示

(第2図のフロー・シート参照)

脚注に別の備考がない限り、第1表の実施例1~18に於ては以下の操作指示に従つて実施する：20重量%の固形分含有量を有し且つ、該固形分に対して0.3重量%のペルフルオルオクタン酸アンモニウム塩を含有するポリテトラフルオルエチレン分散物(あるいは実施例12~15に於ては、相応する脚注に示した組成の共重合体分散物)を、入口バルブ6を通して、浸漬式

冷却器7によつて温度制御されている貯蔵容器8に充填する。導管9を通して安定化乳化剤(量および種類は第1表に示してある)を添加した後に出発分散物を、水12の流れによつて調整される循環ポンプ13-RCE-タイプ、運搬能力16ml/時、製造元：ラインヒュッテ(Rheinhütte)社；例外的なものは、実施例4の脚注を見よ―によつて2つの並列に配設された管状半透膜14―このものはポリビニリデンフルオライドより成り、個々の長さ140cm、直径2.5cmそして表面積0.2m²である―を通して運搬し循環的に貯蔵容器8に戻す。その際、膜系の入口側に4.5バールまでの圧力がそしてその出口側に2.5バールまでの圧力が生ずる。弗素含有乳化剤を完全に除く為に、実施例3では3段階処理を選択する。この場合最初の過程で得られる濃縮分散物(56重量%の固形分を含有する)を、再び約85ℓの水と混和しそして透過液を経て失なわれる量の安定化乳化剤を補充する。第2番目の過程の後にも同様な処置をする。

濃縮操作の間に生ずる透過液を、弗素含有乳化剤並びに安定化乳化剤を回収する目的で中間容器18に導びく。濃縮された分散物を、所望の固形分含有量(値は第1表を見よ)に達した後に流出用コック17を通して系から取り出す。

使用した安定化乳化剤について表中に於ては以下の略号を使用した：

A=p-イソオクチルフエノール(平均10個のエチレンオキシド単位でオキシエチル化されている)(=市販生成物のトリトン(Triton) X100(商標)、製造元：ローム(Rohm) & ハス(Haas)社)

B=p-イソオクチルフエノール(6~8個のエチレンオキシド単位でオキシエチル化されている)(=トリトン(Triton) X114(商標)、製造元：ローム&ハス社)

C=エチレンオキシド単位(80重量%)とプロピレンオキシド単位(20重量%)とより成るブロック共重合体(分子量約6600~9300)(=市販生成物のゲナポール(Genapol) PE80(商標)、製造元：ヘキスト(Hoechst) AG)

D=イソトリデカノール（8個のエチレンオキサイド単位でオキシエチル化されている）
〔=市販生成物のゲナポール（Genapol）X080（商標）、製造元；ヘキスト（Hoechst）AG〕 5

E=エチレンオキサイド単位（40重量%）とブロピレンオキサイド単位（60重量%）とより成るブロック重合体（分子量約3100~3700）
〔=市販生成物のゲナポール（Genapol）PF40（商標）、製造元；ヘキスト（Hoechst）AG〕 10

F=ココス脂肪族アミン（5個のエチレンオキサイド単位でオキシエチル化されている）
〔=市販生成物のゲナミン（Genamin）C050（商標）、製造元；ヘキスト（Hoechst）AG〕 15

第1表中の後の3つの欄に記した、弗素化重合体濃縮分散物の性質については、以下の測定法を使用した：

α 固形分含有量

これは、焼結残留物を測定することによって確かめる。既に乾燥した分散物を、次で 380°C のもとで3時間に亘って焼結し、デシケーター中で3/4時間冷却した後に焼結した残留物を秤量する。 20

β 粘度

この測定は、NV測定装置を配備した回転式粘度計〔ベルリンのゲブロイター・ハツケ・カー・ゲー（Gebrüder Haake KG） 25

社のロトヴィスコ（Rotovisko）ータイプ〕にて行なう。回転粘度計の測定用ビーカーに充分に良好に混合した分散物を7ccに入れそして20°Cに調節するサーモスタットに接続する。測定用ヘッド50を使用する。測定は低速回転（回転ファクター；162）のスイッチー位置で開始しそして高速回転（回転ファクター；1）に到るまで続ける。回転速度の各スイッチー位置で読む目盛の値に、特別の回転ファクターおよび測定用ヘッドと測定用ビーカーとの影響を表わす別のファクター（使用した測定用ヘッドについては0.0631）を掛ける。これが粘度値（cp）を与える。読み取られ、装置の製造元によって与えられる目盛ファクター（この場合1.66）が掛けられた目盛値は剪断応力 τ を与える。この τ 値を測定された粘度値に対しグラフ化しそしてその曲線から τ 値=50の所に読み取れる点が、50dyn/ccの剪断応力のもとで測定される粘度（cp）である（第1表に示してある。）

γ フィルム形成性

分散物を、脱脂した3枚のアルミニウム板上に色々な厚さに吹き付け、次で最初に90°Cで15分間、次で250°Cで30分間乾燥しそして最後に400°Cで30分間焼結する。色々な層厚さを測定しそしていかなる層厚さで最初の裂目が生ずるかを確かめる。

第 I 表

弗素化重合体水性分散物の濃縮

実施例番号	温 度 (℃)	安定化乳化剤添加量 (固形分含有量に関する重量%)	期間(時)	透過液流出速度 ^(*) (ℓ/時)			
				始め	中間	最後	平均
1	20	A(5.7)+C(1.3)	5.6	29	10	8	18
2	40	A(5.7)+C(1.3)	4.0	43	20	15	28
3	25	A(5.7)+C(1.3)	3回、各5.2	41	13	10	19 ⁽¹⁰⁾
4 ⁽¹¹⁾	40	D(4)	13.8	180	120	60	80
5	80	A(4.5)+C(1.3)	3.2	40	32	20	31
6	25	F(5)	4.0	測定不能			
7	25	E(5)	4.0	35	29	20	25
8	25	G(5)	5.0	29	18	13	20
9 ⁽²⁾	25-35	A(4.5)+C(1.3)	3.6	43	31	25	28
10 ⁽²⁾	25-32	A(4.5)+C(1.3)	2.6	50	32	20	39
11 ⁽⁴⁾	25-35	A(4.5)+C(1.3)	2.5	60-70	31	28	40
12 ⁽⁵⁾	25	B(10)	9.7	38	25	10	13
13 ⁽³⁾	25	A(5)	2.7	46	30	25	28
14 ⁽⁶⁾	25-35	A(5)	4.8	24	17	12	19
15 ⁽⁷⁾	25	A(5)	5.0	24	15	10	18
16	25-30	A(2.5)+C(1.5)	4.1	31	26	13	23
17	25	C(1.5)	5.0	18	15	8	14
18	25	C(1.5)	4.0	28	20	15	21
17	25	C(1.5)	5.0	18	15	8	14
18	25	C(1.5)	4.0	28	20	15	21
19	30	D(1.0)	3.5	35	35	30	29
20 ⁽¹¹⁾	30	A(5.0)+後添加	15	35	29	19	25
21	35-40	D(3.5)	12	220	160	60	150
22	35-40	D(3.5)	12	195	140	80	130

23

24

実施例番号	透過液中含有物		固形分含有量 (重量%)	濃縮分散物	
	弗素含有乳化剤 (出発量に対する重量%)	安定化乳化剤		粘度 (cP)	フィルム形成性 (下記 μ 数まで)
1	45	測定不能	57.8	14	20
2	40.5	31	56.3	10	12
3	81.5	3回、各31	56.3	10	12
4 ⁽¹⁾	70	27	58.6	13	25
5	50	18	57.4	10	7
6	22	12	35.0		測定不能
7	70	11	59.7	19	10
8	95 ⁽⁹⁾		60.5	19	10
9 ⁽²⁾	20	20	59.1	14	7
10 ⁽²⁾	44	22	60.5	16	5
11 ⁽⁴⁾	40	26	59.4	14	6
12 ⁽⁵⁾		測定不能	48.5	8	測定不能
13 ⁽⁵⁾	43	32	50.0	19	測定不能
14 ⁽⁶⁾	41	31	49.2	32	測定不能
15 ⁽⁷⁾	40	30	50.0	30	測定不能
16	70	23	60.6	16	10
17	40	30	57.0	10	20
18	42	28	59.0	14	19
17	40	30	57.0	10	20
18	42	28	59.0	14	19
19	40	22	58.0	14	10
20 ⁽¹¹⁾	98	30	59.0	18	10
21	45	30	58.5	14	8
22	55	57	59.0	12	8

第1表の為の脚注

- (1) 渦巻ポンプRCEI製造元：ラインフュツテ・ヴースバンデン(Rheinkütte Wiesbaden)社、運搬能力：27 m^3 /時、膜面積：1.2 m^2 、透過速度＝全部で3回の全工程の平均、
- (2) 膜；セルロースアセテート、
- (3) 膜；ポリアミド、
- (4) 膜；ポリスルホン、
- (5) テトラフルオルエチレン／ペルフルオル(n-プロピルビニル)-エーテル／ヘキサフルオルプロピレンー共重合体分散物；固形分含量15重量%、ペルフルオルオクタン酸の NH_4^+ 塩0.7重量%(それぞれ固形分に関して)、
- (6) テトラフルオルエチレン／エチレン／ヘキサフルオルプロピレンー共重合体分散物；固形分含有量10重量%、ペルフルオルオクタン酸の NH_4^+ 塩1.0重量%、
- (7) テトラフルオルエチレン／ビニリデンフルオリド／ヘキサフルオルプロピレンー共重合体分散物；固形分含有量10重量%、ペルフルオルオクタン酸の NH_4^+ 塩1.1重量%、
- (8) 最初の速度(除かれる透過液容量の0~25%)、中間(50%)そして最後(75~100%)、
- (9) 弗素含有乳化剤と安定化乳化剤との測定された総量、
- (10) 3回の全工程の平均、

(II) 濃縮を、最初に約55重量%の固形分含有量まで実施する。これが達成された後に、0.45重量%の安定化乳化剤を含有する水を、除かれる透過液の量に対応する量で後から添加する。

(2) ペルフルオルオクタン酸の吸着および溶離の * カラムに通す。

為の操作指示

2.1 吸収:

底部フリットおよびコックを備えておりそして第Ⅱ表に示した寸法を有しているガラス製カラムに、弱い塩基性のアニオン交換体〔レバチット〔Lewatit〕MP62(商標)、製造元; バイエル (Bayer) AG〕を同様に第Ⅱ表に挙げた容量で充填しそしてこのアニオン交換体を、希釈した4重量%塩酸にて塩化物の状態に転化し、次いで脱塩水で洗浄し中和する。限外濾過で生ずる透過液を、希釈した塩酸水にてpH 4~5に調整しそしてその中に含まれるペルフルオルオクタン酸を吸着する為、第Ⅱ表に記した条件下に常圧のもとで*

2.2 ペルフルオルオクタン酸の溶離 (第Ⅲ表):

ペルフルオルオクタン酸の負荷した上記弱塩基性アニオン交換体を、残っている安定化乳化剤残留物を除く為、脱塩水にて後洗浄し、次で第Ⅲ表に挙げた量の1.5N NH₄OH溶液にて抽出する。得られるアンモニアアルカリ性のペルフルオルオクタン酸溶液を、攪拌下に希釈塩酸にてpH一値1に調整しそして沈殿するペルフルオルオクタン酸の結晶を濾過によつて分離する。第Ⅲ表の最後の欄に、限外濾過からの透過液中の開始時量を基準をする、回収ペルフルオルオクタン酸の百分率を示す。

第Ⅱ表 ペルフルオルオクタン酸の吸収

以下の実施例の透過液	アニオン交換体塔			出発時濃度		温度 (°C)	流速速度 (ℓ/時)	溶液量 (ℓ)	ペルフルオルオクタン酸吸収量	
	高さ (cm)	断面積 (cm ²)	充填量 (cm ³)	安定化乳化剤 (g/ℓ)	ペルフルオルオクタン酸 (g/ℓ)				(g)	(%) ^(*)
1	60	28	1680	9	1.5	25	2	40	60	87
2	60	28	1680	3	1.3	25	2	50	64	90
4	150	50	7500	3	1.0	25	5	210	210	80

第Ⅲ表 ペルフルオルオクタン酸の溶離

以下の実施例からのイオン交換濾液	NH ₄ OH-溶液 (ℓ)	滴加速度 (ℓ/時)	回収されるペルフルオルオクタン酸	
			(g)	(%) ^(*)
1	6	0.7	50	83
2	6	1	56	88
4	25	4	170	81

(*) 初めの透過液中の量に関する%

(3) 安定化乳化剤の水溶液を逆浸透によつて濃縮 35 するための操作指示

塩基性アニオン交換体から出る、ペルフルオルオクタン酸を実質的に含まない水性濾液を、安定化乳化剤を限界濾過装置に戻す為逆浸透装置によつて濃縮する。この濃縮の為に、最初に貯蔵容器 2 1 中に集められていた塩基性アニオン交換体からの水性濾液を、セルロース

アセテートより成る管状膜 (膜面積; 4.5 m²) を備えた逆浸透装置に、20~25°Cの範囲内の温度、40バールの圧力および4~5の範囲内のpH一値に於て通し、貯蔵容器 2 1 に循環して戻す。

次の第Ⅳ表には、達成される濃縮に関する値を示す:

第 IV 表

下記実施例 からの濾液	最初の溶液 (ℓ)	濃 縮		最初の溶液 (ℓ)	濃 縮		逆浸透の透過液			損失量 (%)
		量 (g)	濃度 (g/ℓ)		量 (g)	濃度 (g/ℓ)	溶液 (ℓ)	量 (g)	濃度 (g/ℓ)	
4	1100	3850	3.5	80	3340	42	1020	510	0.5	13

図面の簡単な説明

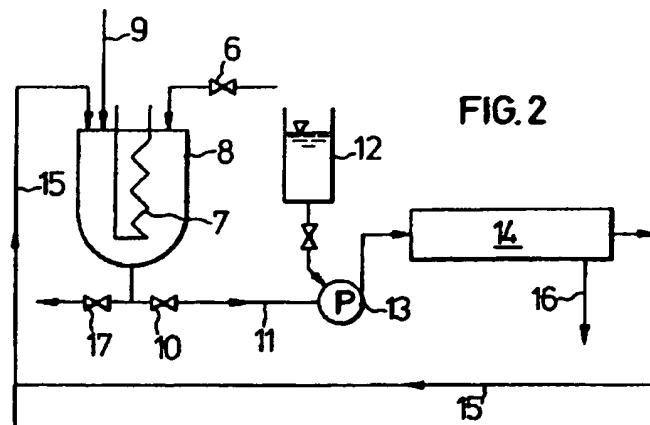
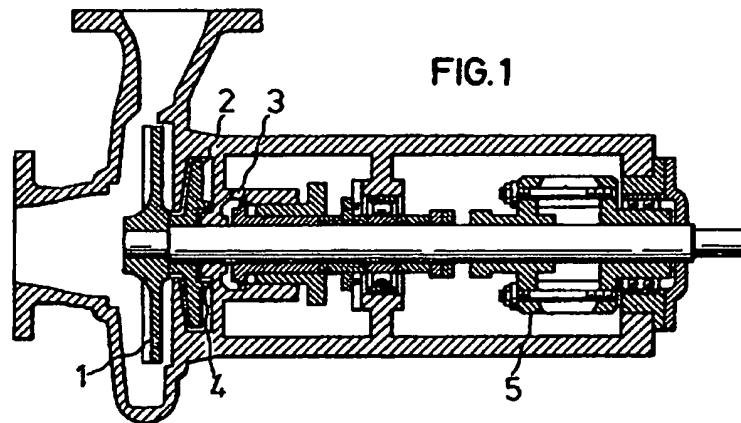
第1図は、本発明に従う方法を実施する為の、摩擦力を惹き起す部分と接触しない状態に保持されるポンプの1例である渦巻ポンプの横断面図であり、図中の記号は以下の意味を有する：

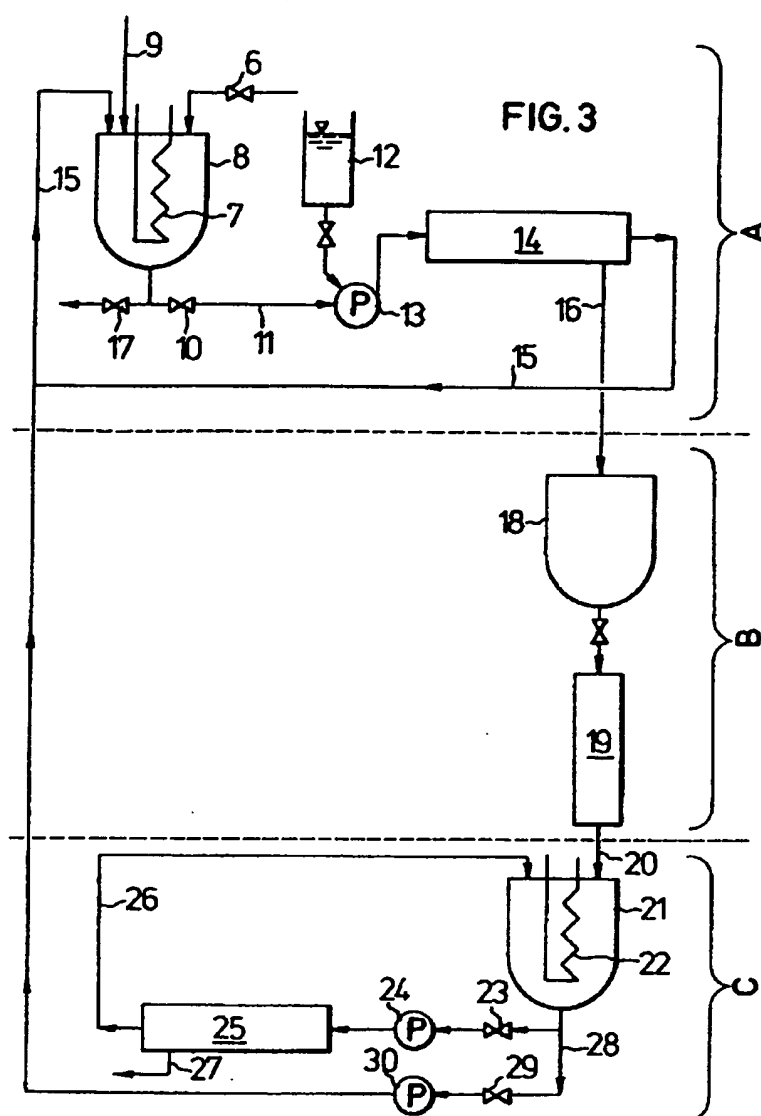
1……運搬用羽根車、2……リリーフ羽根車、3……穿孔、4……リング・バルブ、5……渦巻ポンプ力調節器、

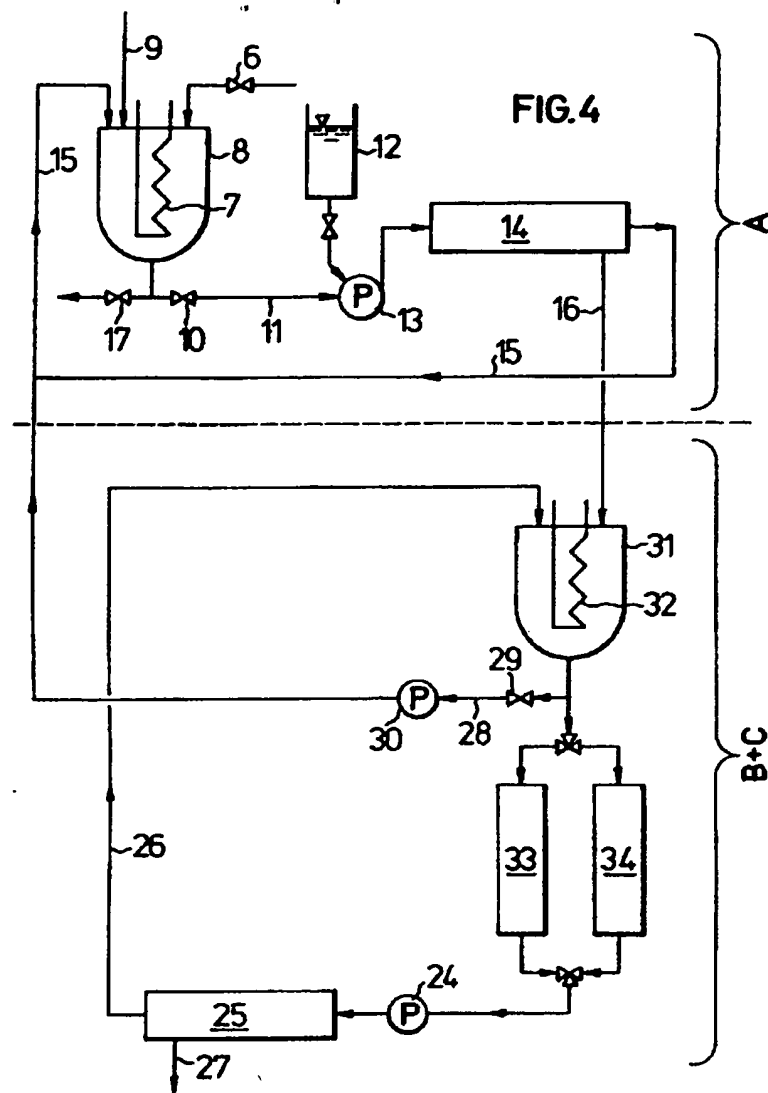
第2～4図は、本発明を実施形態を示すフロー・シートであり、各図中の記号は以下を意味する：

6……入口バルブ、7……浸漬式冷却器、8……貯蔵容器、9……導管、10……バルブ、11……導管、12……貯蔵容器、13……循環ポンプ、14……管状半透膜、15……導管、16……導管、17……流出用コック、18……中間容器、19……塩基性アニオン系交換器、20……管状膜単位、21……貯蔵容器、22……浸漬式冷却器、23……バルブ、24……ポンプ、25……管状膜単位、26……導管、27……導管、28……導管、29……出口バルブ、30……ポンプ、31……中間容器、32……浸漬式冷却器、33……塩基性アニオン系交換器、34……塩基性アニオン系交換器、A……限外液過循環系、B……弗素含有乳化剤回収系、C……安定化乳化剤回収系。

1……導管、12……貯蔵容器、13……循環ポンプ、14……管状半透膜、15……導管、16……導管、17……流出用コック、18……中間容器、19……塩基性アニオン系交換器、20……管状膜単位、21……貯蔵容器、22……浸漬式冷却器、23……バルブ、24……ポンプ、25……管状膜単位、26……導管、27……導管、28……導管、29……出口バルブ、30……ポンプ、31……中間容器、32……浸漬式冷却器、33……塩基性アニオン系交換器、34……塩基性アニオン系交換器、A……限外液過循環系、B……弗素含有乳化剤回収系、C……安定化乳化剤回収系。







平成 3. 2. 27 発行

第3部門(3)			正 誤 表		(平成3年2月27日発行)
特 許 公 告 番 号	分 類	識別記号	個 所	誤	正
平1-49301	C08J	5/06	第1欄12 ～13行 第2欄3行 第2欄8行 第3欄4行 第3欄13 行 第3欄16 行 第3欄17 行 第3欄40 行	熱硬化樹脂 加熱含浸 あるいは、 つつ、 マツド ABG ブチレンテレクタ レート 250℃以下	熱硬化性樹脂 加熱加圧含浸 あるいは つつ、 マツト ABS ブチレンテレフタ レート 250℃以上
平1-49751	C09D	11/02	第1欄18 行 第2欄3行 第2欄24 行 第3欄5行	乏 乏 乏 乏	之 之 之 之
平2-8616	C08G	63/78	第9欄13 ～26行	実施例7……で劣つ ていた。	削除
平2-34971	C08J	3/02	CEW 発明の名称	弗素化重合体の濃縮 分散物およびその製 造方法	弗素化重合体の濃縮 分散物の製造方法
平2-40266	C08L	101/00	LTB 出願人名称 (一人目) (目次とも)	インステイテュト オブスチエイ イ ネオルガニチエスコ イ ヒミイ イメニ エヌ、エス、クル ナコバ アカデミイ ナウク エスエス エール	インステイテュト オブスチエイ イ ネオルガニチエスコ イ ヒミイ イメニ エヌ、エス、クル ナコバ アカデミイ ナウク エス エ スエスエール
平2-55449	C08F	299/08	MRY 発明者住所 (二人目)	アメリカ合衆国、オ ハイオ、チャグリン フォルス、ストー ニーブルツクドライ ブ8256	アメリカ合衆国、オ ハイオ、チャグリー ンフォルス、ストー ニーブルツクドライ ブ8256
平2-57599	C11D	1/28	発明者住所 (一人目)	船山市芝山4丁目 10番6号	千葉県船橋市芝山4 丁目10番6号
平2-58314	C10G	45/54	出願人名称 (目次とも)	エクソン・リサーチ ・アンド・エンジニ アリング・コムパ ニー	エクソン・リサーチ ・アンド・エンジニ アリング・コムパ ニー
平2-58317	C10G	55/06	出願人住所	アメリカ合衆国デラ ウエア州19898 ウイルミントン マーケット スト リート1007・ パーク・アベニュー 200	アメリカ合衆国デラ ウエア州19898 ウイルミントン マーケット スト リート1007